

## SEMICONDUCTOR SUBSTRATE CLEANING METHOD AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

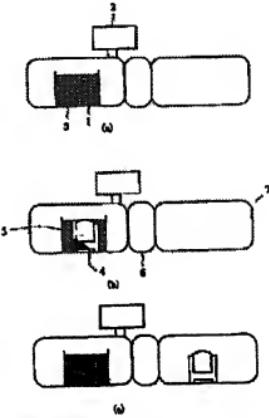
Publication number: JP11087290  
 Publication date: 1999-03-30  
 Inventor: OTA KATSUHIRO; HARA KOJI  
 Applicant: HITACHI LTD  
 Classification:  
   - International: H01L21/304; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304  
   - European:  
 Application number: JP19970245359 19970910  
 Priority number(s): JP19970245359 19970910

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP11087290

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a semiconductor wafer, whose surface is very intensely rugged and complicated to be effectively cleaned and dried out by a method, wherein a mixed composite cleaning solution of cleaning mother liquor and alcohol as an additive is used as a cleaning solution to clean the semiconductor wafer.

**SOLUTION:** A cleaning solution 1 is supplied to a cleaning tank 3 via a feeding device 2, and then semiconductor wafers 5 housed in a wafer carrier 4 are dipped into the cleaning tank 3 and cleaned. After a cleaning operation is finished, the semiconductor wafers 5 are transferred to a drying chamber 6 and dried out in the drying chamber 7. It is preferable that alcohol such as methanol, ethanol, 1-propanol or the like is added to a cleaning solution, whereby they may be used separately or two or more selected from them may be mixed together for use, and a 10% or more concentration of alcohol is preferable. Hydrofluoric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, or an acidic solution which contains at least one of organic acids such as an acetic acid is used as a representative cleaning solution.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許ム報 (^)

(1')特許公報番号  
平11-87290

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int.Cl.\*

H 0 1 L 21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-245359

(22)出願日 平成9年(1997)9月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 太田 騰吾

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 原 浩二

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

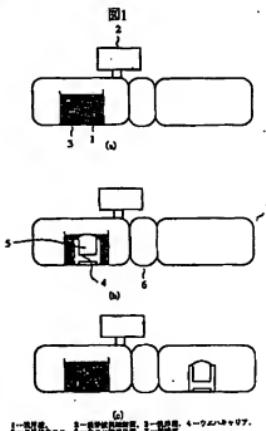
(74)代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄及び乾燥を効果的に行うことのでき、それに よって半導体装置を高品質、高歩留まりで製造できる洗浄方法を提供する。

【解決手段】 半導体ウエハの表面にトレンチ孔のよう な高アスペクト比構造の微細加工溝9が形成された試料 をするに際し、加工溝内部に洗浄液を容易に浸入させ るため、アルコールと蒸液の混合洗浄液を用いることによ りトレンチ孔内部の潤滑性を改善して洗浄を効果的に行 う。



(a) 一回路構成ウエハ、(b)ニリジン酸溶液、(c)最終段

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板を洗浄液で洗浄するに際し、洗浄母液にアルコールを添加、混合した複合洗浄液で洗浄するように構成してなる半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】アルコールの水溶性を10%以上として成る請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】アルコールを、メタノール、エタノール、1-ブロバノール及び2-ブロバノールの少なくとも1種で構成してなる請求項1もしくは2記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】洗浄母液を、水または薬液で構成してなる請求項1乃至3のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】洗浄母液を、①フッ化水素酸(フッ酸)、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、③アソニニア水及びアミンの少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記⑥もしくは⑦の酸性溶液と前記⑧もしくは⑨のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑩水を含む中性溶液で構成してなる請求項1乃至4のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】洗浄母液を、有機溶剤で構成してなる請求項1乃至3のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】洗浄母液に、界面活性剤を添加してなる請求項1乃至6のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項8】界面活性剤を、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の少なくとも1種で構成してなる請求項7記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項9】少なくとも半導体基板の洗浄工程を有する半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程を請求項1乃至8のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法で構成してなる半導体装置の製造方法。

【請求項10】洗浄母液を、①フッ化水素酸(フッ酸)、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、③アソニニア水及びアミンの少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記⑥もしくは⑦の酸性溶液と前記⑧もしくは⑨のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑩水を含む中性溶液で構成してなる請求項9記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックスなど多くの製造プロセスに適用される洗浄方法(以下、洗浄方法、表面処理方法等を総称して洗浄方法と称す)に係り、特に、半導体装置の製造工程に好適な半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体ウエハの從来の一般的な洗浄及び乾燥は、前記ウエハをフッ酸と超純水の混合液やアンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液等の洗浄液に所定時間浸漬させて洗浄した後に超純水により前記ウエハを水洗し、続いてスピンドル乾燥やIPA(イソブロピルアルコール)ペーパー乾燥等によりウエハを乾燥する方法で行われている。

【0003】その他の洗浄方法として、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が從来より知られており、例えば、特開昭63-14434号公報に記載されている。この従来技術は、洗浄槽中に浸漬された半導体ウエハを回むるように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、ウエハ表面に加工された微細で深い溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼすようにしたものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、集積回路の高密度化を図るために、半導体ウエハの主要面に対してはほぼ垂直面に微細な深い溝(幅1μm以下、深さ5μm以上)をドライエッチングなどにより加工し、この溝を利用して30 素子分離を形成したり、キャパシタを大容量化することが試みられている。

【0005】凹凸の激しい複雑な表面形状を有する高密度半導体集積回路が形成されている半導体ウエハを薬液及び純水に単に浸漬させる洗浄方法では、その表面の深い溝状部分において薬液や純水が入れ替わり難く、洗浄効果が著しく低下する。

【0006】一方、半導体ウエハを洗浄するのに、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が從来より知られており、特に上述した溝加工の施された半導体ウエハの洗浄に有効なものとして、例えば、特開昭63-14434号公報が挙げられる。この従来技術は、洗浄槽中に浸漬された半導体ウエハを回むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼすようにしたものである。

【0007】しかしながら、このような洗浄処理技術では、上述した半導体ウエハの溝を十分に洗浄するため、多數の超音波発生装置が必要になるばかりか、超音波照50 射により半導体素子にクラック等のダメージを生じさせ

る恐れがある。

【0008】また、従来ドライエッティングで形成した加工溝の内部表面に犠牲膜化膜を形成した半導体ウエハをウエットエッティングして除去することにより、犠牲膜化膜とともに加工溝内部表面に付着していた汚染物を除去することが行われている。ところが、この加工溝は上記したように溝の開口部が微細で深さも深いため、エッティング液やエッティング後の洗浄液が溝内部に十分浸入せず、満足できる溝内表面処理を行うことができなかつた。

【0009】乾燥においても、クラウン形状等の深い溝状部やフィン形状等の羽状に代表されるスタッカ構造等の複雑な形状になっている部分に存在する水分は前述のスピンドル乾燥やIPA乾燥等の乾燥手段では十分に除去され難い。そして、洗浄及び乾燥が不十分であると、その後の薄膜形成等のプロセスにおいて品質の劣化等の種々の不都合が生じて集積回路の信頼性に重大な悪影響を及ぼす。

【0010】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄及び乾燥を効果的に行うことのできる洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次のようにして達成される。すなわち、本発明の洗浄方法は、半導体基板を洗浄する洗浄液として、洗浄母液にアルコールを添加、混合した複合洗浄液を用いることを特徴とする。アルコールとして、好ましくは例えば、メタノール、エタノール、1-ブローパノール、2-ブローパノール等が挙げられ、これらを単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。そして、アルコールの好ましい濃度は10%以上の水溶液である。

【0012】上記洗浄母液（液体）としては、水または薬液が用いられ、市販の周知の洗浄液または表面処理液等でもよい。

【0013】代表的な洗浄母液としては例えば、①フッ化水素酸（フッ酸）、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸（酢酸単独でも良い）の少なくとも1種の酸含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、③アンモニア水及びアミン等の少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記①もしくは④の酸性溶液とを含む混合液、もしくは⑥水を含む中性溶液（水単独でも良い）等が挙げられる。

【0014】また、上記洗浄母液は、有機溶剤であってもよい。洗浄液には、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤など市販の界面活性剤、有機

溶剤、もしくはこれら界面活性剤と有機溶剤との混合物等の添加剤を併用することができます。

【0015】半導体装置の製造方法においては、各種洗浄工程が含まれるが、特に微細な加工溝等、基板表面に凹凸が存在する工程に上記の洗浄方法を適用すれば効果的に洗浄が行われ、品質の良い半導体装置を製造することができます。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、図1～図3にしたがって本発明の実施の形態を説明する。図1は基本概念図を示したもので、これにしたがい本発明の概要を説明する。図1(a)に示すように、「課題を解決するための手段」の項で説明した本発明の洗浄液1を供給装置2を介して洗浄槽3に供給する。その後、図1(b)に示すようにウエハキャリア4に収納された半導体ウエハ5を洗浄槽3に浸漬して洗浄する。次に、ウエハ搬送装置6にて半導体ウエハ5を乾燥室7に搬送し、図1(c)に示すように乾燥室7にて乾燥を行う。

【0017】図2は本発明の他の洗浄方法を示したもので、図2(a)に示すように、本発明の洗浄液1を洗浄室8に供給する。次に図2(b)に示すように洗浄を行い、その後、洗浄液1を排液し、水溶性が10%以上のアルコールでリソスを行った後、図2(c)に示すように乾燥を行う方法もある。なお、図1及び図2は本発明の一例にすぎず、示していいのが、1枚1枚ウエハの洗浄を行う枚葉式洗浄装置にも適用できることは言うまでもない。

【0018】本発明により、図3(a)に示す半導体ウエハの表面に微細加工溝9のような高アスペクト比構造が形成されても、図3(b)に示すように浸没後、図3(c)に示すように洗浄液の半導体ウエハに対する接触角が10度以下と濡れ性が向上し、基板表面の微細加工溝内に洗浄液に浸入しやすくなる。

【0019】したがって、図3(d)に示すように、微細加工溝内の底部まで洗浄液が十分浸入するよう構成されている。なお、接触角については、例えば、「改訂3版化学便覧 基礎編II p89 丸善発行」に記載されている。そして、図3(e)に示すように、洗浄液からの半導体ウエハの引き上げ、あるいは洗浄槽からの洗浄液の排出等、半導体ウエハから洗浄液を除いた後、図3(f)に示すように、乾燥を行う。ここで、図3(e)に示すようにアルコールでリソスすることにより乾燥が短時間でできる。なお、上記乾燥時にウエハ裏面から加熱を行うことにより、さらに効率よく乾燥を行うことができる。

【0020】本発明により、微細加工溝内部に付着した異物をより確実に除去ができる、さらに、本発明の例えばフッ酸とアルコールの混合液を用いることにより「発明が解決しようとする課題」で述べたようにキャビューション形成時の酸化膜除去が容易となるため、半導体ウエハにおける品質や歩留まり向上を図ることが可能な半導体ウエハ洗浄方法及び半導体装置製造方法を提供することができる。

きる。

【0021】

【実施例】

〈実施例1〉半導体ウエハに設けた微細加工溝内部に吸着したFeに対する本発明の洗浄効果を以下の手順により確認した。図4(a)に洗浄評価用サンプルの概略図及び図4(b)にその断面の概略図を示す。洗浄評価用サンプル10は、Si基板11上にポリSi12を成膜し、ポリSi13に孔の開口径0.5μm、深さ2μmの微細加工溝が形成されているものである。

【0022】上記洗浄評価用ウエハにFeイオンを吸着させるために以下のことを行った。アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合溶液（ただし、溶液がpH=11となるように混合比を調整）にFeイオンを滴下し、50度に加熱した。次に、洗浄評価用ウエハをその混合溶液に24時間浸漬し、その後2分間水洗を行った。その後IPAペーパ乾燥装置で20分間乾燥して、Feイオンが吸着した洗浄評価用サンプルを作成した。そして、洗浄評価用サンプルに吸着したFeイオンを測定するために、洗浄評価用サン\*

\* ブルを100度のお湯の中に30分間浸漬し、そのお湯を採取し原子吸光分析装置にて評価用サンプル内のFe吸着残留量を測定した。

【0023】このウエハを本発明の洗浄液と従来の洗浄液で洗浄を行った。本発明の洗浄液は、フッ酸と過酸化水素水と2-プロパノールの混合洗浄溶液（ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調整）を用意した。また、従来の洗浄液は、フッ酸と過酸化水素水と超純水の混合洗浄溶液（ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調整）を用意した。

【0024】本発明及び従来の洗浄液により図1に示す洗浄手段で洗浄した各25枚の洗浄評価用サンプル内のFe吸着残留量の測定結果を表1に示す。本発明では、どのサンプルにも測定装置のFeイオンの検出下限値以下(0.4ppb以下)となった。しかし、従来の洗浄方法では、Feイオンが検出され、本発明の洗浄効果の優位さが示された。

【0025】

【表1】

表1

項目 洗浄条件	洗浄評価用サンプル内Fe吸着残留量 (ppb)	
	本発明	従来方法
洗浄前	11~25	11~25
洗浄後	検出下限値以下 (0.4以下)	2.1~2.7

【0026】〈実施例2〉半導体製造工程の内、AIを使用した一般的な配線の形成工程（例えば特開平5-3255号公報に記載）に本発明を実施した例を示す。

【0027】図5に、半導体基板の断面の概略図を示す。図5(a)における符号11はSi基板、13はSi基板11の表面に形成された酸化膜、14はAI電極、15~17は層間絶縁層であって、本実施例では、CVD（化学的気相蒸着）法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜15（膜厚2000Å）、SOG膜16

※す。図5(a)における符号11はSi基板、13はSi基板11の表面に形成された酸化膜、14はAI電極、15~17は層間絶縁層であって、本実施例では、CVD（化学的気相蒸着）

法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜15（膜厚2000Å）、SOG膜16

(膜厚600～1200Å)、CVD法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜17(膜厚2000Å)の3層構造からなるものとした。

【0028】図5(a)に示すように、フルオロカーボン系のCF<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>等を使用してドライエッチングによって層間絶縁膜層に孔の開口径約1.2μmのスルーホール18を形成して、半導体基板上のAI電極14を露出させる。

【0029】次に、半導体基板を本発明により、例えば70度の2-プロパノールと有機アルカリ液の混合洗浄液からなる処理液で15分間洗浄し、ドライエッティングの際に生成した図5(b)に示す副生成物19を除去した。次に、スルーホール18内部に水分が侵入しているので、本発明にて2-プロパノールで20分間リンスを行った。本発明のリンスにより短時間で乾燥を行うことができた。

この状態においてスルーホール18より露出したAI電極14には、例えば、特開平5-32550号公報に記載されている従来の有機アルカリ液の処理液による洗浄方法では生じた薄いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの絶縁物の生成が見られなかつた。

【0030】さらに、図5(c)に示すように、AI電極14の上にAI配線層20を形成し、その上に不図示の絶縁膜を形成し、さらにその上に上記AI配線層につながる配線層を形成する場合には上述した同様の要領に従えよ。

【0031】以上の工程で配線を形成的した後に、各配線層の接着状況について調査した。その結果、各配線層の接触抵抗は従来の接続に比較してわざわざ小さくなり、不良率が従来方法と比較して5%減少した。したがって、本発明により半導体を高品質、高歩留まりで製造することができた。

【0032】(実施例3)半導体装置の製造工程の内、Cuを使用した一般的な配線の形成工程(例えば特開平6-326101号公報に記載)に本発明を実施した。図6は、その時の半導体装置の製造工程図を示す断面図である。

【0033】図6(a)に示すように、拡散層等を有する(図示省略)半導体基板21上に、純絶縁膜(例えばBPSG膜22(ボロン・リン・シリケートガラス)をCVD法により形成する。続いて、その上にスパッタ法により、Ti膜23を、その上にTiN膜24を形成し、さらにその上にCu膜25を堆積する。

【0034】次いで、図6(b)のように、前記構造の上にレジスト26を塗布し、周知のホトリソグラフィ、エッチング技術にてバターニングする。続いて、図6(c)に示すように、そのレジスト26をマスクとして前記Cu膜、TiN膜、Ti膜をバターニングする。つまり配線となる部分以外をエッチング除去する。

【0035】次いで、図(d)のように、前記レジスト26を除去した後、本発明のフッ酸と過酸化水素水と2-プロパノールの混合洗浄液(ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調製)を実施例1で述べた本発明の洗浄方法に従って行った。

【0036】次に、図6(e)に示すCVD法により前記工

程で残ったTi膜、TiN膜、Cu膜の3層構造の配線部分をW膜27で被覆する。次いで、図6(f)のように、全体をバッシャベーション膜28(例えばTiN膜)をCVD法で形成し、配線部分を主体とした構造を完成させた。

【0037】従来のフッ酸と過酸化水素水と超純水の混合洗浄液(ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調製)と比較して、本発明の洗浄液を用いた半導体洗浄方法及び半導体製造方法により、不良率が5%減少し半導体を高品質、高歩留まりで製造することができた。

#### 10 【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、アルコールと蒸液の混合液で洗浄を行うことにより、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハに容易に洗浄液が浸入し洗浄及び乾燥を効果的に行なうことができる。また、本発明が、半導体ウエハのみならず、薄膜デバイス、ディスク等の基板の洗浄に適用できることは云うまでもない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基本概念を説明する洗浄方法のブロック図である。

【図2】本発明の基本概念の一例を示す他の洗浄方法のブロック図である。

【図3】微細加工溝内部への洗浄液の浸入及び乾燥を模式的に示す概略図である。

【図4】洗浄評価用サンプルの概略図である。

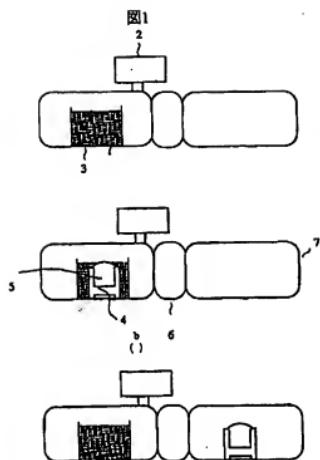
【図5】半導体装置の製造工程の内、AIを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

【図6】半導体装置の製造工程の内、Cuを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

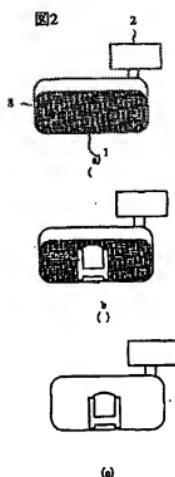
#### 【符号の説明】

1…洗浄液、	2…洗浄液供給装置、
3…洗浄槽、	4…ウエハキャリア、
5…半導体ウエハ、	6…ウエハ搬送装置、
7…乾燥室、	8…洗浄室、
9…微細加工溝部、	10…洗浄評価用サンプル、
11…Si基板、	12…、
12…ボリSi、13…酸化膜、	14…AI電極、
13…SiO <sub>2</sub> 膜、	16…SOI膜、
14…SiO <sub>2</sub> 膜、	17…SiO <sub>2</sub> 膜、
15…副生成物、	18…スルーホール、
16…半導体基板、	20…AI配線層、
17…Ti膜、	22…BPSG膜、
18…レジスト、27…Cu膜、	24…TiN膜、25…Cu膜、
19…バッシャベーション膜。	26…レジスト、27…Cu膜、
	29…バッシャベーション膜。

【図1】

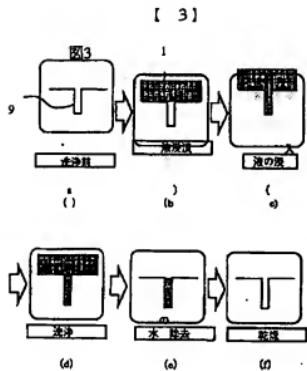


【図2】

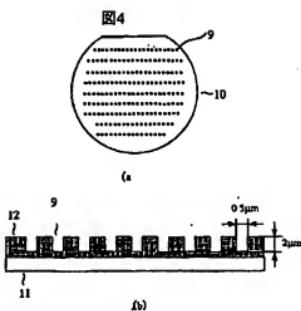


1...底盤板 (a)、(b)  
2...頂盤板  
3...基板  
4...底盤板  
5...半導体ウエハ  
6...ウエハ保護装置  
7...側壁

【図3】



【図4】



**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(1)【発行国】  
本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number  
(A)

(11)【公開番号】  
特開平 11-87290

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]  
Unexamined-Japanese-Patent No. 11-87290

(43)【公開日】  
平成 11 年 (1999) 3 月 3  
0 日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]  
Heisei 11 (1999) March 30

(54)【発明の名称】  
半導体基板の洗浄方法及びそれを  
用いた半導体装置の製造方法

(54)[TITLE]  
The cleaning method of a semiconductor  
substrate, and the manufacturing method of a  
semiconductor device using it

(51)【国際特許分類第 6 版】  
H01L 21/304 341

(51)[IPC]  
H01L21/304 341

【F I】  
H01L 21/304 341 L

[FI]  
H01L21/304 341L

【審査請求】 未請求

[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

【請求項の数】 10

[NUMBEROFCLAIMS] 10

【出願形態】 O L

[Application form] OL

【全頁数】 7

[NUMBEROFPAGES] 7

(21)【出願番号】  
特願平 9-245359

(21)[APPLICATIONNUMBER]  
Japanese Patent Application No. 9-245359

(22)【出願日】  
平成 9 年 (1997) 9 月 10  
日

(22)[DATEOFFILING]  
Heisei 9 (1997) September 10

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】  
0 0 0 0 5 1 0 8

[IDCODE]  
000005108

【氏名又は名称】  
株式会社日立製作所

K.K. Hitachi factory

【住所又は居所】  
東京都千代田区神田駿河台四丁  
目 6 番地

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 太田 勝啓

Katsuhiro Ota

【住所又は居所】  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2  
9 2 番地 株式会社日立製作所  
生産技術研究所内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 原 浩二

Koji Hara

【住所又は居所】  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2  
9 2 番地 株式会社日立製作所  
生産技術研究所内

[ADDRESS]

(74)【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】  
高橋 明夫 (外 1 名)

Takahashi Akio (et al.)

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

**【課題】**

凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄及び乾燥を効果的に行うことでき、それによって半導体装置を高品質、高歩留まりで製造できる洗浄方法を提供する。

**【解決手段】**

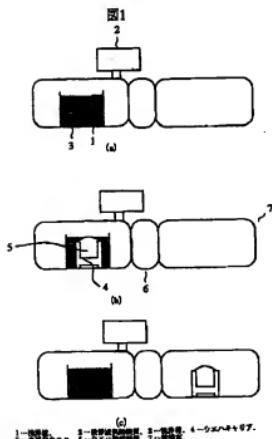
半導体ウエハ5の表面にトレチ孔のような高アスペクト比構造の微細加工溝9が形成された試料をするに際し、加工溝内部に洗浄液を容易に浸入させるため、アルコールと薬液の混合洗浄液を用いることによりトレチ孔内部の濡れ性を改善して洗浄を効果的に行う。

**【SUBJECT】**

Washing and the drying of a semiconductor wafer which have a much uneven complicated surfaceshape can be performed effectively, a semiconductor device can be manufactured by the high quality and the high yield by it. A cleaning method is provided.

**【SOLUTION】**

The sample by which the precision-processing slot 9 of high aspect-ratio structure like a trench hole was formed to the surface of the semiconductor wafer 5 is carried out. Cleaning liquid is made to infiltrate into the inside of a process slot easily on the occasion of this. Therefore, the wettability inside a trench hole is improved by using the mixed cleaning liquid of a chemical solution as it is alcohol. It washes effectively.



1... cleaning liquid, 2... cleaning-liquid supply apparatus, 3... washing tank,

4.. wa<sup>f</sup> r carne<sup>r</sup>, 5... semicond<sup>u</sup>ct<sup>o</sup> r wafe<sup>r</sup>, 6... wafer conveyo<sup>r</sup>, 7... a dry  
r om

## 【特許請求の範囲】

## [CLAIMS]

## 【請求項 1】

半導体基板を洗浄液で洗浄するに際し、洗浄母液にアルコールを添加、混合した複合洗浄液で洗浄するように構成して成る半導体基板の洗浄方法。

## [CLAIM 1]

When a semiconductor substrate is cleaned with cleaning liquid,  
The cleaning method of a semiconductor substrate, comprising it constructs so that it may clean by the composite cleaning liquid which add-mixed alcohol to the cleaning mother liquid.

## 【請求項 2】

アルコールの水溶性を 10%以上として成る請求項 1 記載の半導体基板の洗浄方法。

## [CLAIM 2]

An alcohol water solubility is made into 10 % or more.  
The cleaning method of the semiconductor substrate of Claim 1.

## 【請求項 3】

アルコールを、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールの少なくとも1種で構成して成る請求項 1 もしくは 2 記載の半導体基板の洗浄方法。

## [CLAIM 3]

Alcohol is constructed by at least 1 type of methanol, an ethanol, 1-propanol, and 2-propanol.  
The cleaning method of the semiconductor substrate of Claim 1 or 2.

## 【請求項 4】

洗浄母液を、水または薬液で構成して成る請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

## [CLAIM 4]

The cleaning mother liquid is constructed with water or a chemical solution.  
The cleaning method of the semiconductor substrate as described in any one of claim 1 to 3.

## 【請求項 5】

洗浄母液を、(1)フッ化水素酸(フッ酸)、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、(2)前記(1)の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、(3)アンモニア水及びアミ

## [CLAIM 5]

Washing mother liquid is constituted of  
The acidic solution containing at least 1 type of acid of the organic acid which contains hydrofluoric acid (hydrofluoric acid), the hydrochloric acid, a sulfuric acid, nitric acid, and an acetic acid (1). (2) The acidic solution containing at least 1 type of the acidic solution of said (1), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride, (3) The alkaline solution

ンの少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、(4)前記(3)のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、(5)前記(1)もしくは(2)の酸性溶液と前記(3)もしくは(4)のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは(6)水を含む中性溶液で構成して成る請求項1乃至4いずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

**【請求項6】**

洗浄母液を、有機溶剤で構成して成る請求項1乃至3のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

**【請求項7】**

洗浄母液に、界面活性剤を添加して成る請求項1乃至6のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

**【請求項8】**

界面活性剤を、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の少なくとも1種で構成して成る請求項7記載の半導体基板の洗浄方法。

**【請求項9】**

少なくとも半導体基板の洗浄工程を有する半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程を請求項1乃至8のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法で構成して成る半導体装置の製造方法。

containing at least 1 type of alkali of the ammonia water and an amine, (4) The alkaline solution containing at least 1 type of the alkaline solution of said (3), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride, (5) The liquid mixture containing the acidic solution of said (1) or (2), and the alkaline solution of said (3) or (4), or the neutral solution containing (6) water.

The cleaning method of the semiconductor substrate as described in any one of claim 1 to 4.

**[CLAIM 6]**

The cleaning mother liquid is constructed by the organic solvent.

The cleaning method of the semiconductor substrate as described in any one of claim 1 to 3.

**[CLAIM 7]**

A surface active agent is added to the cleaning mother liquid.

The cleaning method of the semiconductor substrate as described in any one of claim 1 to 6.

**[CLAIM 8]**

A surface active agent is constructed by at least 1 type of a cationic surface active agent, an anionic surface active agent, and an amphiphilic surfactant.

The cleaning method of the semiconductor substrate of Claim 7.

**[CLAIM 9]**

The manufacturing method of the semiconductor device which has the cleaning process of a semiconductor substrate at least. WHEREIN, said cleaning process is constructed by the cleaning method of the semiconductor substrate as described in any one of claim 1 to 8.

The manufacturing method of a semiconductor device.

## 【請求項 10】

洗净母液を、(1)フッ化水素酸(フッ酸)、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、(2)前記(1)の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、(3)アンモニア水及びアミンの少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、(4)前記(3)のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、(5)前記(1)もしくは(2)の酸性溶液と前記(3)もしくは(4)のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは(6)水を含む中性溶液で構成して成る請求項9記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックスなど多くの製造プロセスに適用される洗净方法（以下、洗净方法、表面処理方法等を総称して洗净方法と称す）に係り、特に、半導体装置の製造工程に好適な半導体基板の洗净方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

## [CLAIM 10]

Washing mother liquid, is constituted of

- (1) The acidic solution which contains at least 1 type of acid of hydrofluoric acid (hydrofluoric acid) and the organic acid containing the hydrochloric acid, a sulfuric acid, nitric acid, and an acetic acid
- (2) The acidic solution which contains at least 1 type of the acidic solution of said (1), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride,
- (3) The alkaline solution containing at least 1 type of alkali of the ammonia water and an amine,
- (4) The alkaline solution containing at least 1 type of the alkaline solution of said (3), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride,
- (5) The liquid mixture containing the acidic solution of said (1) or (2), and the alkaline solution of said (3) or (4), or
- (6) The neutral solution containing water.

The manufacturing method of the semiconductor device of Claim 9.

## [DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

## [0001]

## [TECHNICAL FIELD]

This invention relates to the cleaning method (called hereafter, a cleaning method, the surface-treatment method, etc. are named generically, and a cleaning method ) used by many manufacture processes, such as electronic material, a magnetic material, optical material, and ceramics. Specifically, it is related with the manufacturing method of the semiconductor device using the cleaning method of the suitable semiconductor substrate for the manufacturing process of a semiconductor device, and it.

## [0002]

## 【従来の技術】

半導体ウエハの従来の一般的な洗浄及び乾燥は、前記ウエハをフッ酸と超純水の混合液やアンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液等の洗浄液に所定時間浸漬させて洗浄した後に超純水により前記ウエハを水洗し、続いてスピンドル乾燥やIPA(イソプロピルアルコール)ベーパー乾燥等によりウエハを乾燥する方法で行われている。

## 【0003】

他の洗浄方法として、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られており、例えば、特開昭63-14434号公報に記載されている。この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギーをウエハ主要面に対して照射し、ウエハ表面に加工された微細で深い溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼすようにしたものである。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年、集積回路の高密度化を図るために、半導体ウエハの主要面に対してほぼ垂直直に微細な深い溝(幅1μm以下、深さ5μm以上)をドライエッチングなどにより加工し、この溝を利

## [PRIOR ART]

General conventional cleaning and conventional general drying of a semiconductor wafer conducted as follows.

Said wafer is immersed to cleaning liquid, such as a liquid mixture of a hydrofluoric acid and a hyperpure water, and a liquid mixture of ammonia, a hydrogen-peroxide solution, and a hyperpure water, for a predetermined time. After cleaning, said wafer is washed in water by the hyperpure water, then, a wafer is dried by spin drying, IPA (isopropyl alcohol) vapor drying, etc.

## [0003]

As another cleaning method, a semiconductor wafer is immersed to the cleaning liquid in a washing tank, the cleaning liquid is vibrated by the ultrasonic generator.

This method is learned conventionally, for example, it describes in Unexamined-Japanese-Patent No. 63-14434 gazette. This PRIOR ART distributes some ultrasonic generators so that the semiconductor wafer immersed into cleaning liquid may be surrounded, an ultrasonic energy beam is irradiated with respect to a wafer main surface, an ultrasonic energy attains a wafer surface with processed minuteness in each-table surface in a trench.

## [0004]

## [PROBLEM ADDRESSED]

In order to attain high-densification of an integrated circuit in recent years, a trench (1 or less microm of width, 5 or more microms of depth) almost fine in the shape of perpendicular is processed by a dry etching etc. with respect to the main surface of a semiconductor wafer, element separation is formed using this slot, to large capacitize a capacitor is tried.

用して素子分離を形成したり、  
キャパシタを大容量化すること  
が試みられている。

#### 【0005】

凹凸の激しい複雑な表面形状を有する高密度半導体集積回路が形成されている半導体ウエハを薬液及び純水に単に浸漬させる洗浄方法では、その表面の深い溝状部分において薬液や純水が入れ替わり難く、洗浄効果が著しく低下する。

#### 【0006】

一方、半導体ウエハを洗浄するのに、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られており、特に上述した溝加工の施された半導体ウエハの洗浄に有効なものとして、例えば、特開昭63-14434号公報が挙げられる。この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギー ピームをウエハ主要面に対して照射し、溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼすようにしたものである。

#### 【0007】

しかしながら、このような洗浄処理技術では、上述した半導体ウエハの溝を十分に洗浄するため、多数の超音波発生装置が必要になるばかりか、超音波照射により半導体素子にクラック等のダメージを生じさせる恐れがある。

#### [0005]

The semiconductor wafer with which the high density semiconductor integrated circuit which has a much uneven complicated surfaceshape is formed is only immersed to a chemical solution and pure water. In this cleaning method, neither a chemical solution nor pure water can be exchanged in the trench-like part of that surface, a cleaning effect reduces remarkably.

#### [0006]

On the other hand, a semiconductor wafer is immersed to the cleaning liquid in a washing tank in order to clean a semiconductor wafer, the cleaning liquid is vibrated by the ultrasonic generator. This method is learned conventionally, it is effective to cleaning of the semiconductor wafer with which the recessing above-mentioned especially was given.

for example, Unexamined-Japanese-Patent No. 63-14434 gazette is mentioned.

This PRIOR ART distributes some ultrasonic generators so that the semiconductor wafer immersed into cleaning liquid may be surrounded, an ultrasonic energy beam is irradiated with respect to a wafer main surface, an ultrasonic energy attains each-table surface in a slot.

#### [0007]

However, with such a washing-process technique, in order to clean the slot of the above-mentioned semiconductor wafer sufficiently, many ultrasonic generators are needed.

There is a possibility of making a semiconductor element producing damages, such as a crack, by ultrasonic irradiation.

## 【0008】

また、従来ドライエッティングで形成した加工溝の内部表面に犠牲酸化膜を形成した半導体ウエハをウェットエッティングして除去することにより、犠牲酸化膜とともに加工溝内部表面に付着していた汚染物を除去することが行われている。ところが、この加工溝は上記したように溝の開口部が微細で深さも深いため、エッティング液やエッティング後の洗浄液が溝内部に十分浸入せず、満足できる溝内表面処理を行うことができなかつた。

## 【0009】

乾燥時においても、クラウン形状等の深い溝状部やフィン形状等の羽状に代表されるスタッカ構造等の複雑な形状になっている部分に存在する水分は前述のスピンドライヤー IPA乾燥等の乾燥手段では十分に除去され難い。そして、洗浄及び乾燥が不十分であると、その後の薄膜形成等のプロセスにおいて膜質の劣化等の種々の不都合が生じて集積回路の信頼性に重大な悪影響を及ぼす。

## 【0010】

本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄及び乾燥を効果的に行うことのできる洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法を提供

## 【0008】

Moreover, the wet etching of the semiconductor wafer which formed the sacrificial-oxidation film to the inside surface of the process slot conventionally formed by the dry etching is carried out, and it is removed.

Removing the contaminant which adhered to process slot inside surface with the sacrificial-oxidation film is performed.

However, the opening of a slot is fine and the depth of this process slot is also as above-mentioned deep.

Therefore, etching liquid and the cleaning liquid after an etching does not infiltrate into the inside of a slot.

A satisfying slot inner surface was not able to be processed.

## 【0009】

Even in the time of drying,

the water which exists in trench-like parts, such as a crown shape, and the part which is complicated shapes, such as stack structure represented in the shape of feather such as a fin shape,

With dry means, such as above-mentioned spin drying, above-mentioned IPA drying, etc., it does not remove sufficiently.

And in processes, such as the subsequent thin-film formation, various problems, such as degradation of film quality, arise that cleaning and drying are inadequate, and the serious bad influence for reliability of an integrated circuit is exerted.

## 【0010】

This invention was made in view of such a conventional trouble.

It aims at providing the cleaning method which can perform effectively cleaning and the drying of a semiconductor wafer which have a much uneven complicated surfaceshape, and the manufacturing method of the semiconductor device using it.

「～～～」を目的とする。

[0011]

[0011]

【課題を解決するための手段】上記目的は、次のようにして達成される。すなわち、本発明の洗浄方法は、半導体基板を洗浄する洗浄液として、洗浄母液にアルコールを添加、混合した複合洗浄液を用いることを特徴とする。アルコールとして、好ましくは例え、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール等が挙げられ、これらを単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。そして、アルコールの好ましい濃度は10%以上の水溶液である。

[0012]

上記洗浄母液(液体)としては、水または薬液が用いられ、市販の周知の洗浄液または表面処理液等でもよい。

[0013]

代表的な洗浄母液としては例えば、(1)フッ化水素酸(フッ酸)、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸(酢酸単独でも)の少なくとも1種の酸含む酸性溶液、(2)前記(1)の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、(3)アンモニア水及びアミン等の少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、(4)前記(3)のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液。

## [SOLUTION OF THE INVENTION]

Said objective is attained as follows.  
Namely, the cleaning method of this invention uses the composite cleaning liquid which adds mixed alcohol for the cleaning mother liquid as a cleaning liquid which washes a semiconductor substrate.

It is characterized by the above-mentioned. Preferably as alcohol, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, etc. are mentioned, for example, these may be used alone or in combination.

And an alcohol preferable concentration is 10-% or more aqueous solution.

〔0012〕

Water or a chemical solution is used as said cleaning mother liquid (liquid), a cleaning liquid or a surface-treatment liquid of commercially available common knowledge etc. is sufficient.

〔0013〕

As the typical cleaning mother liquid  
 For example, (1) the acidic solution which contains at least 1 type of acid of hydrofluoric acid (hydrofluoric acid) and the organic acid (it may be acetic acid alone) containing the hydrochloric acid, a sulfuric acid, nitric acid, and an acetic acid, (2) The acidic solution which contains at least 1 type of the acidic solution of said (1), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride, (3) The alkaline solution which contains at least 1 type of alkalis, such as ammonia water and an amine, (4) The alkaline solution which contains at least 1 type of the alkaline solution of said (3), a hydrogen-peroxide solution, and an ammonium fluoride.

ニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、(5)前記(1)もしくは(2)の酸性溶液と前記(3)もしくは(4)のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは(6)水を含む中性溶液(水单独でも良い)等が挙げられる。

#### 【0014】

また、上記洗浄母液は、有機溶剤であってもよい。洗浄液には、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤など市販の界面活性剤、有機溶剤、もしくはこれら界面活性剤と有機溶剤との混合物等の添加剤を併用することができる。

#### 【0015】

半導体装置の製造方法においては、各種洗浄工程が含まれるが、特に微細な加工溝等、基板表面に凹凸が存在する工程に上記の洗浄方法を適用すれば効果的に洗浄が行われ、品質の良い半導体装置を製造することができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図1～図3にしたがって本発明の実施の形態を説明する。図1は基本概念図を示したもので、これにしたがい本発明の概要を説明する。図1(a)に示すように、「課題を解決するための手段」の項で説明した本発明の洗浄液1を供給装置2を介して洗浄槽3に供給する。その後、図1(b)に示すようにウ

(5) The liquid mixture containing the acidic solution of said (1) or (2), and the alkaline solution of said (3) or (4), or (6) the neutral solution (a water independent is good) containing water etc. are mentioned.

#### [0014]

Moreover, the organic solvent is sufficient as said cleaning mother liquid.

As a cleaning liquid, commercially available surfactants, such as a cationic surface active agent, an anionic surface active agent, and an amphoteric surfactant, organic solvent, or additive agents, such as a blend of these surfactants and the organic solvent, can be used together.

#### [0015]

A various cleaning process is contained in the manufacturing method of a semiconductor device.

However, in particular, if said cleaning method is used in the process to which a unevenness exists in substrate surfaces, such as a fine process slot, cleaning will be performed effectively, a quality semiconductor device can be manufactured.

#### [0016]

##### 【Embodiment】

Hereafter, Embodiment of this invention is demonstrated according to FIGS. 1-3.

FIG. 1 is what showed the basic conceptual diagram, and demonstrates the profile of this invention according to this.

As shown in FIG.1(a), the cleaning liquid 1 of this invention demonstrated by the item of a "SOLUTION OF THE INVENTION" is supplied to a washing tank 3 via a supply apparatus 2. After that, the semiconductor wafer 5 housed in the wafer carrier 4 as shown in FIG.1(b) is immersed to a washing tank, and is cleaned.

エハキャリア 4 に収納された半導体ウエハ 5 を洗浄槽に浸漬して洗浄する。次に、ウエハ搬送装置 6 にて半導体ウエハ 5 を乾燥室 7 に搬送し、図 1 (c) に示すように乾燥室 7 にて乾燥を行う。

#### 【0017】

図 2 は本発明の他の洗浄方法を示したもので、図 2 (a) に示すように、本発明の洗浄液 1 を洗浄室 8 に供給する。次に図 2(b) に示すように洗浄を行い、その後、洗浄液 1 を排液し、水溶性が 10% 以上のアルコールでリーンを行った後、図 2 (c) に示すように乾燥を行う方法もある。なお、図 1 及び図 2 は本発明の一例にすぎず、図示していないが、1 枚 1 枚ウエハの洗浄を行う枚葉式洗浄装置にも適応できることは言うまでもない。

#### 【0018】

本発明により、図 3 (a) に示す半導体ウエハの表面に微細加工溝 9 のような高アスペクト比構造が形成されていても、図 3(b) に示すように浸漬後、図 3 (c) に示すように洗浄液の半導体ウエハに対する接触角が 10 度以下と濡れ性が向上し、基板表面の微細加工溝内に洗浄液に浸入しやすくなる。

#### 【0019】

したがって、図 3 (d) に示すように、微細加工溝内の底部まで洗浄液が十分浸入するように構成されている。なお、接触角に

Next, the semiconductor wafer 5 is conveyed to a dry room 7 by the wafer conveyor 6, it dries as shown in FIG.1(c) in a dry room 7.

#### 【0017】

FIG. 2 showed the other cleaning method of this invention.

The cleaning liquid 1 of this invention is supplied to the cleaning room 8 as shown in FIG.2(a).

Next, it washes as shown in FIG.2(b), after that, the drainage liquid of the cleaning liquid 1 is carried out, after rinsing by being alcohol whose water solubility is 10 % or more, it dries as shown in FIG.2(c).

There also exists said method.

In addition, FIG.1 and FIG.2 is just an example of this invention.

However, it can be adapted also for the single-wafer-processing washing apparatus (not shown) which washes every one sheet wafer.

#### 【0018】

This invention, even if the high aspect-ratio structure of the precision-processing slot 9 is formed to the surface of the semiconductor wafer shown in FIG.3(a), after immersing as shown in FIG.3(b), the contact angle with respect to the semiconductor wafer of a cleaning liquid is 10 degree or less as shown in FIG.3(c).

A wettability improves, it becomes easy to permeate into the precision-processing slot on the surface of a substrate at a cleaning liquid.

#### 【0019】

Therefore, as shown in FIG.3(d), it constructs so that a cleaning liquid may carry out sufficient permeation to the bottom part in a precision-processing slot.

In addition, a contact angle is described in

については、例えば、「改訂3版化學便覧 基礎編 II p89 丸善 発行」に記載されている。そして、図3(e)に示すように、洗浄液からの半導体ウエハの引き上げ、あるいは洗浄槽からの洗浄液の排出等、半導体ウエハから洗浄液を除いた後、図3(f)に示すように、乾燥を行う。ここで、図3(e)に示すようにアルコールでリンスすることにより乾燥が短時間できる。なお、上記乾燥時にウエハ裏面から加熱を行うことにより、さらに効率よく乾燥を行うことができる。

#### 【0020】

本発明により、微細加工溝内部に付着した異物をより確実に除去ができ、さらに、本発明の例えればフッ酸とアルコールの混合液を用いることにより「発明が解決しようとする課題」で述べたようにキャパシタ形成時の酸化膜除去が容易となるため、半導体ウエハにおける品質や歩留まり向上を図ることが可能な半導体ウエハ洗浄方法及び半導体装置製造方法を提供することができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

〈実施例1〉半導体ウエハに設けた微細加工溝内部に吸着したFeに対する本発明の洗浄効果を以下の手順により確認した。図4(a)に洗浄評価用サンプルの概略図及び図4(b)にその断

"the 3rd edition chemical manual introductory volume II p89 revision, Maruzen issue" for example.

And it is the pulling of the semiconductor wafer from a cleaning liquid as shown in FIG.3(e), or the cleaning liquid from a washing tank is ejected.

After removing a cleaning liquid from a semiconductor wafer, it dries as shown in FIG.3(f).

Here, as shown in FIG.3(e), it is alcohol and a short time of drying can be carried out by rinsing.

In addition, it can dry further efficiently by performing a heating from the wafer reverse side at the time of said drying.

#### 【0020】

By this invention, a removal can do more reliably the foreign material adhering to the inside of a precision-processing slot, furthermore, by using the hydrofluoric acid of this invention, and an alcohol liquid mixture, as the "PROBLEM ADDRESSED" described, the oxide-film removal at the time of the capacitor formation becomes easy.

Therefore, the semiconductor wafer cleaning method and semiconductor-device manufacturing method which can aim at the outturn and yield improvement in a semiconductor wafer can be provided.

#### 【0021】

##### 【Example】

<Example 1>

The cleaning effect of this invention with respect to Fe absorbed inside the precision-processing slot provided at the semiconductor wafer was confirmed with the following procedures.

The schematic of the sample for the cleaning evaluation is shown in FIG.4(a).

面の概略図を示す。洗浄評価用サンプル 10 は、Si 基板 11 上にポリ Si12 を成膜し、ポリ Si に孔の開口径  $0.5 \mu\text{m}$ 、深さ  $2 \mu\text{m}$  の微細加工溝 9 が形成されているものである。

#### [0022]

上記洗浄評価用ウエハに Fe イオンを吸着させるために以下のことを行った。アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合溶液（ただし、溶液が pH=11 となるように混合比を調製）に Fe イオンを滴下し、50 度に加熱した。次に、洗浄評価用ウエハをその混合溶液に 24 時間浸漬し、その後 20 分間水洗を行った。その後 IPA ベーパ乾燥装置で 20 分間乾燥して、Fe イオンが吸着した洗浄評価用サンプルを作成した。そして、洗浄評価用サンプルに吸着した Fe イオンを測定するために、洗浄評価用サンプルを 100 度のお湯の中に 30 分間浸漬し、そのお湯を採取し原子吸光分析装置にて評価用サンプル内の Fe 吸着残存量を測定した。

#### [0023]

このウエハを本発明の洗浄液と従来の洗浄液で洗浄を行った。本発明の洗浄液は、フッ酸と過酸化水素水と 2-プロパンノールの混合洗浄溶液（ただし、溶液が pH=3 となるように混合比を調製）を用意した。また、従来の洗浄液は、フッ酸と過酸化水素水と超純水の混合洗浄溶液（ただし、溶液が pH=3 となるように混合比を調製）を用意し

And the cross-sectional schematic is shown in FIG.4(b).

The sample 10 for the cleaning evaluation forms a film poly Si12 on the Si substrate 11, the precision-processing slot 9 of aperture-diameter 0.5 micronm of a hole and depth 2 micronm is formed to poly Si.

#### [0022]

The following things were performed in order to make said wafer for the cleaning evaluation absorb Fe ion.

Fe ion is dropped to the mixed solution (where, a mix ratio is prepared as that a solution may be set to pH=11) of ammonia, a hydrogen-peroxide solution, and a ultrapure water, it heated to 50 degree.

Next, the wafer for the cleaning evaluation is immersed to the mixed solution for 24 hours, after that, water wash was performed for 20 minutes.

After that, it dries for 20 minutes with IPA vapor drying apparatus, the sample for the cleaning evaluation which Fe ion absorbed was created. And in order to measure Fe ion absorbed to the sample for the cleaning evaluation, the sample for the cleaning evaluation is immersed for 30 minutes into 100-degree hot water, the hot water was collected and Fe sdsorption residual amount in the sample for evaluation was measured with an atomic-absorptiometry apparatus.

#### [0023]

This wafer was cleaned by the cleaning liquid of this invention, and the conventional cleaning liquid.

The cleaning liquid of this invention prepared the mixed cleaning solution (it corrects, and a mix ratio is prepared as that a solution may be set to pH=3) of a hydrofluoric acid, a hydrogen-peroxide solution, and 2-propanol.

Moreover, the conventional cleaning liquid prepared the mixed cleaning solution (it corrects, and a mix ratio is prepared as that a solution may be set to pH=3) of a hydrofluoric

## 本 び 净

図。0 発月及4從の液  
各月2の洗て先  
内2及淨段用レ  
す洗手、サ  
をの5枚、着量月、  
の表す。本發のと  
サレのこも定装置、FF  
(オントンレ検)とナ限直レ  
0.4ppb。方法は、ガ  
オノ検出され、本月の洗浄  
効果の優位さが示された。

【0025】

acid, a hydrogen-peroxide solution, and a ultrapure water.

## [0024]

The measurement result of Fe adsorption residual amount in the sample for the cleaning evaluation of 25 sheets each cleaned with cleaning means shown in FIG. 1 by this invention and the conventional cleaning liquid is shown to Table 1.

In this invention, it became every sample below the detection minimum value (0.4 or less ppb) of Fe ion of a measuring device.

However, Fe ion is detected in the conventional cleaning method, dominance of the cleaning effect of this invention was shown.

[0025]

## [Table 1]

【表1】

項目 洗浄条件	測定値 基準用サンプル内Fe吸着量 (ppb)	
	発明 方法	従来法
洗浄前	11~25	11~25
洗浄後	検出限以下 (0.4以下)	2.1~2.7

Row: Item, Fe adsorption residual amount in the sample for the cleaning evaluation (this invention, conventional),

Column: Cleaning conditions, before cleaning, after cleaning

Low Limit of detection or less

(0.4 or less)

### 【0026】

(実施例2) 半導体製造工程の内、AIを使用した一般的な配線の形成工程（例えば特開平5-3255号公報に記載）に本発明を実施した例を示す。

### [0026]

<Example 2>

The example which implemented this invention in the formation process of general wiring which used AI among semiconductor manufacturing processes is shown.

(It describes in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-3255 gazette)

## 【0027】

図5に、半導体基板の断面の概略図を示す。図5(a)における符号11はSi基板、13はSi基板11の表面に形成された酸化膜、14はAl電極、15~17は層間絶縁層であって、本実施例では、CVD(化学的気相蒸着)法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜15(膜厚2000Å)、SOG膜16(膜厚600~1200Å)、CVD法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜17(膜厚2000Å)の3層構造からなるものとした。

## [0027]

The cross-sectional schematic of a semiconductor substrate is shown in FIG. 5. The code 11 in FIG.5(a) is Si substrate. 13 is the oxide film formed to the surface of the Si substrate 11. 14 is Al electrode. 15-17 is a layer-insulation layer, comprised such that in this Example, It consists of three-layer structure of the SiO<sub>2</sub> film 15 (film-thickness 2000 angstroms) formed by the CVD (chemical gaseous-phase vapor deposition) method, sOg film 16 (film-thickness 600-1200 angstroms), and The SiO<sub>2</sub> film 17 (film-thickness 2000 angstroms) formed by the CVD method

## 【0028】

図5(a)に示すように、フルオロカーボン系のCF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等を使用してドライエッチングによって層間絶縁膜層に孔の開口径が1.2μmのスルーホール18を形成して、半導体基板上のAl電極14を露出させる。

## [0028]

As shown in FIG.5(a), CF<sub>3</sub> of a fluorocarbon and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> grade are used, and the aperture diameter of a hole forms the through hole 18 of 1.2 microm(s) to a layer-insulation film layer by the dry etching, the Al electrode 14 on a semiconductor substrate is exposed.

## 【0029】

次に、半導体基板を本発明により、例えば70度の2-ブロパノールと有機アルカリ液の混合洗浄液からなる処理液で15分間洗浄し、ドライエッチングの際に生成した図5(b)に示す副生成物19を除去した。次に、スルーホール18内部に水分が浸入しているので、本発明にて2-ブロパノールで20分間リソスを行った。本発明のリソスにより短時間で乾燥を行うことができた。この状態においてスルーホール18より露出させたAl電極14には、例えば、特開平5

## [0029]

Next, a semiconductor substrate is cleaned for 15 minutes by this invention by the process liquid consisting of the mixed cleaning liquid of 70-degree 2-propanol and an organic alkali liquid, when it was a dry etching, the by-product 19 shown in generated FIG.5(b) was removed. Next, the water content is infiltrating into through-hole 18 inside.

Therefore, 2-propanol performed rinse for 20 minutes in this invention.

It was able to dry in a short time by rinse of this invention.

As for the Al electrode 14 exposed from the through hole 18 in this state, for example, the formation of insulators, such as produced thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was not seen in the cleaning method by the process liquid of the conventional organic

–3255 号公報に記載されてい  
る從来の有機アルカリ液の処理  
液による洗浄方法では生じた薄  
い  $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの絶縁物の生成が  
見られなかった。

#### 【0030】

さらに、図 5 (c) に示すように、  
AI 電極 14 の上に AI 配線層 20  
を形成し、その上に不図示の絶  
縁膜を形成し、さらにその上に  
上記 AI 配線層につながる配線  
層を形成する場合には上述した  
同様の要領に従えばよい。

#### 【0031】

以上の工程で配線を形成した後  
に、各配線層の接続状況につい  
て調査した。その結果、配線層  
の接触抵抗は從来の接続に比較  
してきわめて小さくなり、不良  
率が從来方法と比較して 5%減  
少した。したがって、本発明に  
より半導体を高品質、高歩留ま  
りで製造することができた。

#### 【0032】

〈実施例 3〉 半導体装置の製造  
工程の内、Cu を使用した一般的  
な配線の形成工程（例えば特開平  
6-326101 号公報に記載）に  
本発明を実施した。図 6 は、そ  
の時の半導体装置の製造工程例  
を示す断面図である。

#### 【0033】

図 6 (a) に示すように、拡散層  
等を有する（図示省略）半導体  
基板 21 上に、絶縁膜（例如  
BPSG 膜 22（ボロン・リン・シ

alkali liquid currently described in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-3255 gazette.

#### [0030]

Furthermore, the Al wiring layer 20 is formed on the Al electrode 14 as shown in FIG.5(c), an insulating film not shown on it is formed,

When further forming on it the wiring layer connected with said Al wiring layer, what is necessary to follow the above-mentioned similar point.

#### [0031]

After forming wiring in the above process, it investigated about the connection situation of each wiring layer.

Consequently, the contact resistance of a wiring layer is extremely become small compared with the conventional connection,

Therefore, the semiconductor was able to be manufactured by the high quality and the high yield by this invention.

#### [0032]

<Example 3>

This invention was implemented in the formation process of general wiring which used Cu among the manufacturing processes of a semiconductor device.

(It describes in Unexamined-Japanese-Patent No. 6-326101 gazette)

FIG. 6 is sectional drawing which shows the example of a manufacturing process of the semiconductor device at that time.

#### [0033]

It is an insulating film (for example, the BPSG film 22 (boron \* phosphorus \* silicate glass) is formed by the CVD method.) on the semiconductor substrate 21 which has a

リケートガラス)をCVD法により形成する。統いて、その上にスパッタ法により、Ti膜23を、その上にTiN膜24を形成し、さらにその上にCu膜25を堆積する。

#### 【0034】

次いで、図6(b)のように、前記構造の上にレジスト26を塗布し、周知のホトリソグラフアイ・エッチング技術にてパターンングする。統いて、図6(c)に示すように、そのレジスト26をマスクにして前記Cu膜、TiN膜、Ti膜をパターンングする。つまり配線となる部分以外をエッチング除去する。

#### 【0035】

次いで、図6(d)のように、前記レジスト26を除去した後、本発明のフッ酸と過酸化水素水と2-プロパノールの混合洗浄液(ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調製)を実施例1で述べた本発明の洗浄方法に従って行った。

#### 【0036】

次に、図6(e)に示すCVD法により前記工程で残ったTi膜、TiN膜、Cu膜の3層構造の配線部分をW膜27で被覆する。次いで、図6(f)のように、全体をパッシベーション膜28(例えばTiN膜)をCVD法で形成し、配線部分を主体とした構造を完成させた。

#### 【0037】

従来のフッ酸と過酸化水素水と

diffused layer etc. as shown in FIG.6(a) (illustration omission).

Then, the Ti film 23 is formed on it and the TiN film 24 is formed on it by the sputtering method, the Cu film 25 is further deposited on it.

#### 【0034】

Subsequently, a resist 26 is applied on said structure like FIG.6(b), it patterns with a well-known photolithography graphy \* etching technique.

Then, as shown in FIG.6(c), the resist 26 is used as a mask and said Cu film, a TiN film, and Ti film are patterned.

The etching removal of except for the part which is wiring in other words is carried out.

#### 【0035】

Subsequently, after removing said resist 26 like FIG.6(d), the mixed cleaning liquid (however, a mix ratio is prepared as that a solution may be set to pH=3) of the hydrofluoric acid of this invention, a hydrogen-peroxide solution, and 2-propanol was performed according to the cleaning method of this invention stated in Example 1.

#### 【0036】

Next, the wiring part of the three-layer structure of Ti film which remained in said process by the CVD method shown in FIG.6(e), a TiN film, and Cu film is coated by the W film 27.

Subsequently, the passivation film 28 (for example, TiN film) is formed for the entirety by the CVD method like FIG.6(f), the structure which made the wiring part the main body was completed.

#### 【0037】

Compared with the mixed cleaning liquid (it

超純水の混合洗浄液（ただし、溶液が pH=3 となるように混合比を調製）と比較して、本発明の洗浄液を用いた半導体洗浄方法及び半導体製造方法により、不良率が 5% 減少し半導体を高品質、高歩留まりで製造することができた。

corrects, and a mix ratio is prepared as that a solution may be set to pH=3) of the conventional hydrofluoric acid, a hydrogen-peroxide solution, and a ultrapure water, by the semiconductor cleaning method and semiconductor manufacturing method using a cleaning liquid of this invention, fraction defective decreases 5%.

The semiconductor was able to be manufactured by the high quality and the high yield.

### 【0038】

### 【0038】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、アルコールと薬液の混合液で洗浄を行うことにより、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハに容易に洗浄液が浸入し洗浄及び乾燥を効果的に行うことができる。また、本発明が、半導体ウエハのみならず、薄膜デバイス、ディスク等の基板の洗浄に適用できることは云うまでもない。

#### 【EFFECT OF THE INVENTION】

As explained in full detail above, this invention was able to attain the expected objective. That is, it washes that it is alcohol with the liquid mixture of a chemical solution. A cleaning liquid infiltrates into the semiconductor wafer which has a much uneven complicated surfaceshape easily. Washing and drying can be performed effectively. Moreover, this invention can apply cleaning of substrates, such as not only a semiconductor wafer but a thin-film device, a disc, etc.

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS】

#### 【図 1】

本発明の基本概念を説明する洗浄方法のブロック図である。

#### 【FIGURE 1】

It is the block diagram of the cleaning method explaining the basic concept of this invention.

#### 【図 2】

本発明の基本概念の一例を示す他の洗浄方法のブロック図である。

#### 【FIGURE 2】

It is the block diagram of the other cleaning method which shows an example of the basic concept of this invention.

#### 【図 3】

微細加工溝内部への洗浄液の浸

#### 【FIGURE 3】

It is the schematic which shows typically

入及び乾燥を模式的に示す概略図である。

**【図 4】**

洗浄評価用サンプルの概略図である。

**【図 5】**

半導体装置の製造工程の内、Alを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

**【図 6】**

半導体装置の製造工程の内、Cuを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

**【符号の説明】**

- 1 … 洗浄液、  
2…洗浄液供給装置、3…洗浄槽、  
4… ウエハキャリア、5…半導体ウエハ、  
6…ウエハ搬送装置、7…乾燥室、  
8…洗浄室、9…微細加工溝部、  
10…洗浄評価用サンプル、  
11… Si 基板、  
12…ポリ Si、13…酸化膜、  
14…Al 電極、15…SiO<sub>2</sub> 膜、  
16…SOG 膜、17…SiO<sub>2</sub> 膜、  
18…スルーホール、19…副生成物、  
20…Al 配線層、21…半導体基板、  
22…BPSG 膜、23…Ti 膜、  
24…TiN 膜、25…Cu 膜、  
26…レジスト、27…W 膜、  
29…パッシベーション膜。

**【図 1】**

permeation and drying of the cleaning liquid inside a precision-processing slot.

**[FIGURE 4]**

It is the schematic of the sample for the cleaning evaluation.

**[FIGURE 5]**

It is cross-sectional process drawing of the semiconductor device when implementing this invention in the wiring process which used Al among the manufacturing processes of a semiconductor device.

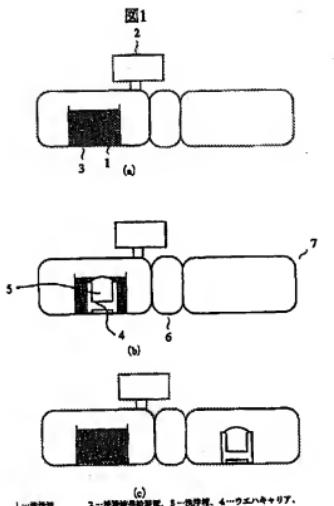
**[FIGURE 6]**

It is cross-sectional process drawing of the semiconductor device when implementing this invention in the wiring process which used Cu among the manufacturing processes of a semiconductor device.

**[EXPLANATION OF DRAWING]**

- 1... a cleaning liquid, 2... a cleaning-liquid supply apparatus, 3... a washing tank, 4... a wafer carrier, 5... a semiconductor wafer, 6... a wafer conveyor, 7... a dry room, 8... the cleaning room, 9... a precision-processing groove, 10... the sample for the cleaning evaluation, 11... Si substrate, 12... poly Si, 13... oxide film, 14... Al electrode, 15... SiO<sub>2</sub> film, 16... SOG film, 17... SiO<sub>2</sub> film, 18... through hole, 19... by-product, 20... Al wiring layer, 21... semiconductor substrate, 22... BPSG film, 23... Ti film  
24... TiN film, 25... Cu film, 26... resist, 27...W film  
29... the passivation film.

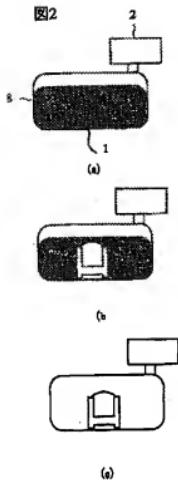
**[FIGURE 1]**



1... a cleaning liquid, 2... a cleaning-liquid supply apparatus, 3... a *w<sup>a</sup> shi<sup>n</sup> g ta<sup>n</sup> k'*  
 4... a wafer carrier, 5... a semiconductor wafer, 6... a wafer conveyo<sup>r</sup>, 7... a dry  
 room,

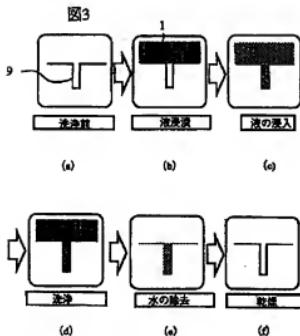
【図2】

[FIGURE 2]



【図3】

[FIGURE 3]

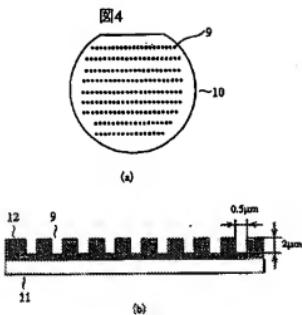


Before cleaning, immersion, inflation of the liquid

Cleaning, removal of water, drying

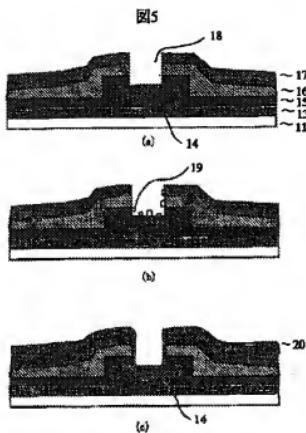
【図4】

[FIGURE 4]



【図5】

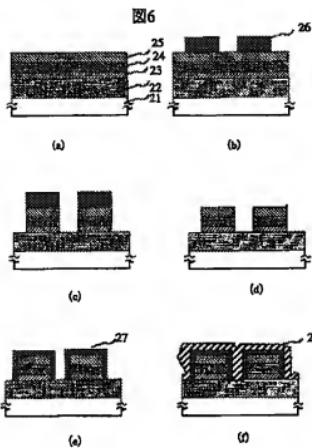
[FIGURE 5]



【図 6】

[FIGURE 6]

FIG 6



## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)  
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)